



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 252 355
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

㉑ Numéro de dépôt: 87108911.6

㉓ Int. Cl.1: C10G 9/20 , C10G 9/14 ,
C07C 4/04

㉒ Date de dépôt: 22.06.87

㉔ Priorité: 25.06.86 FR 8609217
25.06.86 FR 8609218
25.06.86 FR 8609220

㉕ Date de publication de la demande:
13.01.88 Bulletin 88/02

㉖ Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT NL SE

㉗ Demandeur: NAPHTACHIMIE S.A.
Tour Neptune la Défense 1 20 place de
Seine
F-92400 Courbevoie(FR)

㉘ Inventeur: Martens, André
Les Jardinets Avenue Jules Ferry
F-13220 Châteauneuf les Martigues(FR)
Inventeur: Bellet, Serge
4, impasse la Fontaine,
F-13220 Châteauneuf les Martigues(FR)
Inventeur: Crouzet, Pierre
5, allée Darius Milhaud
F-13500 Martigues,(FR)
Inventeur: Toulet, Jean-Pierre,
80, rue du Maréchal Lyautey,
F-78100 Saint Germain en Laye,(FR)

㉙ Mandataire: Patentanwälte Beetz sen. - Beetz
jun. Timpe - Siegfried - Schmitt-Fumian
Steinsdorfstrasse 10
D-8000 München 22(DE)

㉚ Procédé et four de vapocraquage d'hydrocarbures destinés à la fabrication d'oléfines et de dioléfines.

㉛ La présente invention concerne un procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par craquage d'hydrocarbures, consistant à faire passer à travers une zone de radiation d'un four un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage disposé à l'intérieur de cette zone. Ce procédé est caractérisé en ce que le temps de séjour moyen du mélange circulant dans le tube entre l'entrée et la sortie de la zone est de 300 à 1800 millisecondes et en ce que le volume réactionnel est plus important dans la première moitié de la longueur du tube que dans la deuxième. La présente invention concerne également un four de craquage dans lequel le rapport entre la longueur et le diamètre moyen du tube de craquage est de 200 à 600, et le diamètre du tube diminue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation.

EP 0 252 355 A1

PROCEDE ET FOUR DE VAPOCRAQUAGE D'HYDROCARBURES DESTINES A LA FABRICATION D'OLEFINES ET DE DIOLEFINES

La présente invention se rapporte à un procédé de craquage d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau, destiné à fabriquer des oléfines et des dioléfines, et notamment de l'éthylène. La présente invention a également pour objet un dispositif constitué par un four de craquage destiné à la mise en oeuvre de ce procédé.

Il est connu de réaliser le craquage à la vapeur d'eau d'hydrocarbures liquides comportant de 5 à 15 atomes de carbone, tels que le naphta, les essences légères et le gas-oil, ou bien d'hydrocarbures gazeux, en particulier d'alcanes gazeux comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement mélangés à du méthane et/ou des alcènes comportant de 2 à 4 atomes de carbone, dans des fours dont la température de sortie est généralement comprise entre 750°C et 880°C. Dans ce procédé, connu sous le nom de craquage ou de pyrolyse à la vapeur d'eau, ou encore sous le nom de vapocraquage, on fait passer à travers la partie radiante d'un four un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage, disposé sous la forme d'un serpentin à l'intérieur de ce four, la pression de ce mélange à la sortie du four étant généralement comprise entre 120 kPa et 240 kPa. Les hydrocarbures sont ainsi transformés en partie en oléfines comportant généralement de 2 à 6 atomes de carbone, notamment en éthylène, en propylène et en isobutène, et éventuellement en dioléfines, telles que le butadiène, et en partie en sous-produits indésirables, tels que le méthane et des essences. Il est connu, en particulier, que l'éthylène se forme à plus haute température que les oléfines supérieures comportant au moins 3 atomes de carbone. On sait, par ailleurs, que ces oléfines supérieures subissent à des températures élevées en présence d'hydrogène, des réactions secondaires d'hydrocraquage et de condensation, favorisant la formation d'hydrocarbures légers et d'essence. Généralement, dans un tel procédé de vapocraquage, le rendement en oléfines et en dioléfines est déterminé par le rapport pondéral des quantités d'oléfines produites comportant de 2 à 4 atomes de carbone et de butadiène produit à la quantité d'hydrocarbures mise en oeuvre.

Les procédés de vapocraquage, connus jusqu'à présent, mettant en oeuvre notamment des hydrocarbures liquides, sont réalisés dans le but, évidemment, d'obtenir un rendement le plus élevé possible en oléfines et en dioléfines, mais dans des conditions qui favorisent la production d'éthylène par rapport à celles des autres oléfines et des dioléfines. Pour obtenir ce résultat, les fours de vapocraquage sont généralement conçus pour fonctionner selon des conditions dites de haute sévérité. Ces conditions sont telles que le mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, circulant dans le tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin à l'intérieur de la partie radiante d'un four, est soumis à une température élevée et à une pression faible, pendant un temps relativement court.

Il est également connu que le développement d'installations industrielles de vapocraquage d'hydrocarbures gazeux, tels que le gaz naturel constitué principalement d'éthane, a conduit à des excédents d'éthylène sur le marché. Il est, ainsi, apparu depuis quelques années un besoin urgent de modifier les procédés de vapocraquage des hydrocarbures liquides dans le but d'accroître sensiblement la production des oléfines supérieures et des dioléfines par rapport à la production d'éthylène. Cependant, compte tenu de la taille importante des installations industrielles de vapocraquage et du coût élevé des investissements, il n'est pas concevable que la modification envisagée du procédé entraîne des transformations trop importantes et onéreuses des unités déjà existantes de vapocraquage. Par ailleurs, il n'est pas non plus concevable économiquement que le procédé de vapocraquage des hydrocarbures soit modifié en acceptant une baisse, aussi minime soit elle, du rendement en oléfines et en dioléfines. Ainsi, depuis plusieurs années, de nombreuses études ont été entreprises dans ce domaine et des efforts incessants de recherche ont été réalisés aussi bien au stade laboratoire qu'au stade industriel.

Par ailleurs, dans les procédés de vapocraquage connus jusqu'à présent, mettant en oeuvre des hydrocarbures gazeux généralement d'un prix peu élevé, tels que le gaz naturel, on cherche à convertir en oléfines la quantité la plus élevée possible d'hydrocarbures gazeux. Ces procédés sont donc réalisés dans le but d'obtenir un taux élevé de conversion, ce taux de conversion étant défini par le rapport pondéral de la quantité d'hydrocarbures transformée à la quantité d'hydrocarbures mise en oeuvre. Cependant, ce taux élevé de conversion est généralement obtenu au détriment de la sélectivité en oléfines et notamment en éthylène de la réaction de vapocraquage, cette sélectivité en éthylène étant définie par le rapport pondéral de la quantité d'éthylène fabriquée à la quantité d'hydrocarbures gazeux transformée. Ces procédés sont

réalisés à l'aide de fours de vapocraquage qui sont conçus également pour fonctionner selon des conditions dites de haute sévérité. Cependant les procédés mettant en oeuvre ces fours de vapocraquage peuvent présenter de sérieux inconvénients, tels que des phénomènes importants de cokage à l'intérieur du tube de craquage et un effet de vieillissement prématûre des installations de vapocraquage.

5 Selon les circonstances économiques, les procédés de vapocraquage peuvent mettre en oeuvre des hydrocarbures gazeux d'un prix relativement plus élevé, tels que le gaz de pétrole liquéfié, également appelé LPG, ou de l'éthane, produit secondaire issu du vapocraquage d'hydrocarbures liquides, tels que le naphta ou le gaz-oil. Dans ce cas, il est avantageux de rechercher un procédé de vapocraquage ayant une sélectivité en éthylène la plus élevée possible, en particulier un procédé permettant de fabriquer pour une 10 quantité donnée d'éthylène la quantité la plus faible possible de sous-produits indésirables, tels que le méthane. Il est apparu depuis quelques années un besoin urgent de modifier également les procédés de vapocraquage des hydrocarbures gazeux, dans le but d'accroître sensiblement la sélectivité en éthylène des réactions de vapocraquage.

Il a été maintenant trouvé un procédé et un four de craquage d'hydrocarbures liquide ou gazeux en 15 présence de vapeur d'eau permettant dans le cas d'hydrocarbures liquides, non seulement d'accroître très sensiblement la production en propylène, en isobutène et en butadiène par rapport à la production d'éthylène, mais également d'accroître significativement le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines, et dans le cas d'hydrocarbures gazeux d'accroître très sensiblement la sélectivité en éthylène de la réaction de vapocraquage et en même temps de diminuer très notablement la quantité de méthane 20 produite, en évitant également les inconvénients cités précédemment. Le procédé et le dispositif de l'invention peuvent, en outre, être facilement adaptés aux installations de vapocraquage déjà existantes.

La présente invention concerne tout d'abord un procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par 25 craquage d'hydrocarbures liquides ou gazeux en présence de vapeur d'eau, consistant à faire passer, à travers une zone de radiation d'un four, un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, circulant dans un tube de craquage placé à l'intérieur de cette zone, sous une pression de sortie de four comprise entre 120 kPa et 240 kPa, la température de craquage du mélange étant, à l'entrée de la zone de radiation, comprise entre 400 et 700°C, et à la sortie de cette zone, comprise entre 720 et 880°C, procédé caractérisé en ce que

(a) le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube 30 de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 300 et 1800 millisecondes, et

(b) le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur à celui de la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone.

35 La figure 1 est une illustration schématique d'un four horizontal de vapocraquage, comprenant une enceinte thermique de radiation, également appelée zone de radiation, à travers laquelle passe un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin.

Les figures 2 et 3 sont des graphiques tridimensionnels représentant la répartition du flux thermique à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation d'un four horizontal de vapocraquage, répartition obtenue 40 respectivement selon une puissance de chauffe de type non-homogène et de type homogène.

La figure 4 est un graphique représentant l'augmentation de la température de craquage d'un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation d'un four horizontal de vapocraquage, en fonction du volume réactionnel que traverse le mélange.

45 La figure 5 est un graphique représentant l'augmentation de la température de craquage d'un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation d'un four horizontal de vapocraquage en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le four.

La température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau augmente le long du tube 50 de craquage, entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four, c'est-à-dire dans le sens d'écoulement du mélange. De préférence, le mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est soumis à un préchauffage avant son entrée dans la zone de radiation du four, ce préchauffage pouvant être réalisé par tout moyen connu, notamment dans une zone de chauffage par convection du four. En particulier, dans le cas d'hydrocarbures liquides, la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau 55 est à l'entrée de la zone de radiation du four comprise entre 400°C et 650°C, de préférence comprise entre 430°C et 580°C ; elle est à la sortie de cette zone comprise entre 720°C et 860°C, de préférence

comprise entre 760°C et 810°C. Dans le cas d'hydrocarbures gazeux, la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est à l'entrée de la zone de radiation du four comprise entre 500°C et 700°C, de préférence comprise entre 550°C et 660°C ; elle est à la sortie de cette zone comprise entre 800°C et 880°C, de préférence comprise entre 810°C et 850°C.

Le procédé, selon la présente invention, est caractérisé par un temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four. Ce temps de séjour moyen peut être relativement plus long que celui existant habituellement dans les procédés de vapocraquage des hydrocarbures fonctionnant dans des conditions de haute sévérité. Il est, généralement compris entre 300 et 1800 millisecondes, de préférence compris entre 400 et 1400 millisecondes, notamment lorsque les hydrocarbures mis en oeuvre sont gazeux. Il est, par ailleurs, compris entre 850 et 1800 millisecondes, de préférence compris entre 870 et 1500 millisecondes, et plus particulièrement compris entre 900 et 1400 millisecondes, lorsque les hydrocarbures mis en oeuvre sont liquides.

Par ailleurs, le procédé selon la présente invention est, également, caractérisé par le volume réactionnel du tube de craquage qui dans la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de la zone de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur, de préférence de 1,5 à 2,5 fois supérieur à celui de la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone. Plus particulièrement, le volume réactionnel par unité de longueur du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four. En pratique, on préfère réaliser cette diminution d'une façon discontinue, par paliers le long du tube de craquage.

On constate que dans ces conditions que le temps de séjour moyen du mélange par unité de longueur du tube de craquage, également appelé temps de séjour partiel, n'est pas constant tout le long du tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four, mais tend à diminuer significativement dans le sens de l'écoulement du mélange dans le tube de craquage. Plus précisément, le temps de séjour moyen du mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de la zone de radiation du four, est de 2 à 4 fois supérieur, de préférence de 2,6 à 3 fois supérieur à celui existant dans la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone. On observe également que la vitesse superficielle apparente du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage augmente dans le sens d'écoulement du mélange. Ainsi, cette vitesse est relativement faible dans la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de radiation, par exemple comprise entre 30 et 80 m/sec, et plus élevée dans la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation, par exemple comprise entre 90 et 150 m/sec. Ainsi, le procédé selon la présente invention permet au mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau de traverser relativement lentement la partie du tube de craquage où la température est relativement faible, et au contraire plus rapidement la partie du tube de craquage où la température est plus élevée. Il permet de ce fait d'accroître non seulement la production de propylène, d'isobutène et de butadiène par rapport à celle d'éthylène mais aussi le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines, notamment lorsque des hydrocarbures liquides sont mis en oeuvre.

On a toutefois remarqué que les meilleurs résultats sont obtenus, lorsque l'augmentation de la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est associée à une répartition non homogène de la puissance thermique du four appliquée le long du tube, répartition telle que la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation, est de 1,5 à 5 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de cette zone.

Ainsi, la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur n'augmente pas d'une façon uniforme le long du tube, entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four. Plus précisément, l'augmentation de la température de craquage du mélange est relativement modérée dans la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de la zone de radiation du four, tandis que l'augmentation de la température de craquage du mélange est plus importante dans la seconde moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation du four. Le réglage de la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur, circulant dans le tube entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four, est obtenue par une répartition graduée de la puissance thermique appliquée au tube. En particulier, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation du four, est de 1,5 à 5 fois supérieure, de préférence de 2 à 4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de cette zone. Par puissance thermique, on entend ici la quantité de chaleur apportée par unité de temps et par unité de volume du four environnant le tube de craquage.

On constate que dans ces conditions la combinaison d'une répartition non homogène de la puissance thermique appliquée le long du tube de craquage avec un volume réactionnel décroissant par unité de longueur du tube de craquage a pour résultat de faire augmenter significativement le temps de séjour moyen du mélange dans la première moitié de la longueur du tube de craquage située vers l'entrée de la zone radiation du four. L'effet de cette combinaison permet ainsi au mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau de traverser relativement lentement la partie du tube de craquage où la puissance thermique appliquée est la plus faible, et au contraire plus rapidement la partie du tube de craquage où la puissance thermique appliquée est la plus importante. Ceci a pour résultat d'accroître d'une façon considérable à la fois la production de propylène, d'isobutène et de butadiène par rapport à la production d'éthylène, et le rendement du craquage en oléfines et en dioléfines, notamment lorsque l'on met en oeuvre dans le procédé les hydrocarbures liquides. Cette combinaison a également pour résultat d'accroître la sélectivité en éthylène de la réaction de vapocraquage et de diminuer significativement la quantité de méthane produite, lorsque des hydrocarbures gazeux sont en particulier mis en oeuvre. Ce résultat est, en outre, obtenu avec un rendement thermique de radiation amélioré par rapport aux procédés antérieurement connus, du fait d'une température moyenne de craquage relativement plus faible.

Le procédé selon la présente invention procure, en outre, d'autres avantages. En particulier, il permet de diminuer les phénomènes de cokage se produisant à l'intérieur du tube de craquage. Il permet, en outre, d'accroître la durée de vie d'une installation de vapocraquage, fonctionnant ainsi à une température moyenne de craquage relativement faible.

La composition du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention, est telle que le rapport pondéral de la quantité d'hydrocarbures à la quantité de vapeur d'eau est compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 2 et 6, lorsqu'il s'agit d'hydrocarbures gazeux notamment, et de préférence compris entre 3 et 6, lorsqu'il s'agit en particulier d'hydrocarbures liquides.

Les hydrocarbures liquides, mis en oeuvre dans le mélange avec la vapeur d'eau, peuvent être choisis parmi le naphta, constitué d'hydrocarbures comportant environ de 5 à 10 atomes de carbons, les essences légères constituées d'hydrocarbures comportant environ 5 ou 6 atomes de carbone, le gas-oil constitué d'hydrocarbures comportant environ de 8 à 15 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges. Ils peuvent, en outre, être utilisés en mélange avec des hydrocarbures saturés et insaturés comportant de 3 à 6 atomes de carbone.

Les hydrocarbures gazeux, mis en oeuvre dans le mélange avec la vapeur d'eau, sont constitués par des alcanes comportant de 2 à 4 atomes de carbone, en particulier l'éthane, le propane ou le butane, ou par leurs mélanges. Ces alcanes peuvent être mis en oeuvre éventuellement en mélange avec des alcènes comportant de 2 à 6 atomes de carbone et/ou du méthane et/ou des alcanes comportant de 5 à 6 atomes de carbone. On peut, en particulier, mettre en oeuvre dans le procédé de l'invention du gaz naturel ou du gaz de pétrole liquéfié, également appelé LPG, ou de l'éthane, produit secondaire issu du vapocraquage d'hydrocarbures liquides, tels que le naphta ou le gaz-oil.

Le procédé de la présente invention, mettant en oeuvre des hydrocarbures liquides, est particulièrement avantageux pour accroître la production des oléfines supérieures et des dioléfines par rapport à celle de d'éthylène, notamment la production des oléfines comportant 3 ou 4 atomes de carbone, telles que le propylène et l'isobutène et la production des dioléfines telles que le butadiène. On apprécie cet avantage, notamment, en définissant, d'une part, une sélectivité, S_3 , en hydrocarbures produits comportant 3 atomes de carbone, et d'autre part une sélectivité, S_4 , en hydrocarbures produits comportant 4 atomes de carbone, selon les équations suivantes :

$$S_3 = \frac{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 3 atomes de carbone}}{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 2 atomes de carbone}}$$

et

$$S_4 = \frac{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 4 atomes de carbone}}{\text{poids total d'hydrocarbures produits comportant 2 atomes de carbone}}$$

Ainsi, le procédé permet de réaliser le vapocraquage des hydrocarbures liquides avec une sélectivité S_3 égale ou supérieure à 0,73 et une sélectivité S_4 égale ou supérieure à 0,51, lorsque la puissance thermique est appliquée d'une façon homogène le long du tube de craquage. Les sélectivités S_3 et S_4 peuvent devenir respectivement égales ou supérieures à 0,78 et à 0,57, lorsque la puissance thermique est appliquée d'une façon non-homogène le long du tube de craquage, selon le procédé de l'invention.

La présente invention concerne, également, un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé de vapocraquage d'hydrocarbures décrit précédemment, en particulier un dispositif constitué par un four de craquage d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau comprenant une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe, enceinte à travers laquelle passe au moins un tube de craquage où circule le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbures à craquer, dispositif caractérisé en ce que :

- 5 (a) le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du tube de craquage traversant l'enceinte thermique de radiation est compris entre 200 et 600, et
- (b) le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de cette enceinte est compris entre 1,2 et 3.

Le four de vapocraquage, selon la présente invention, comprend une enceinte thermique de radiation à travers laquelle passe au moins un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin horizontal ou vertical. Ce tube de craquage doit présenter un rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne compris entre 200 et 600, de préférence compris entre 300 et 500. En particulier, lorsque des hydrocarbures liquides sont mis en œuvre dans ce four, le diamètre moyen interne du tube de craquage est, de préférence, égal ou supérieur à 100 mm, de telle sorte que le temps de séjour moyen du mélange dans le tube de craquage puisse être relativement important et que les pertes de charge du mélange circulant dans le tube de craquage puissent être faibles. Toutefois, le diamètre moyen interne et la longueur du tube doivent rester dans des domaines de valeurs compatibles avec les contraintes mécaniques et thermiques auxquelles sont soumis les matériaux constituant le tube de craquage. En particulier, le diamètre moyen interne du tube de craquage ne peut excéder 250 mm environ. Par ailleurs, lorsque des hydrocarbures gazeux sont mis en œuvre dans ce four, le diamètre moyen interne du tube de craquage peut être compris entre 70 mm et 160 mm, de préférence compris entre 80 et 150 mm.

Par ailleurs, le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation du four, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. En particulier, la diminution du diamètre interne du tube de craquage est telle que le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de l'enceinte thermique de radiation est compris entre 1,2 et 3, de préférence compris entre 1,4 et 2,2, plus particulièrement compris entre 1,4 et 2. En pratique, lorsque des hydrocarbures liquides sont mis en œuvre dans ce four, le diamètre interne du tube de craquage à l'entrée de l'enceinte thermique de radiation est compris de préférence entre 140 et 220 mm, et celui à la sortie de cette enceinte est compris de préférence entre 70 et 120 mm. Par ailleurs, lorsque dans ce four on met en œuvre des hydrocarbures gazeux, le diamètre interne du tube de craquage à l'entrée de l'enceinte thermique de radiation est compris de préférence entre 110 et 180 mm, et celui à la sortie de cette enceinte est compris de préférence entre 60 et 100 mm. Ces valeurs tiennent compte du fait que l'on veut éviter d'accroître exagérément les pertes de charge du tube de craquage, notamment dans la partie où le diamètre interne du tube est le plus faible. La diminution du diamètre interne peut être continue tout le long du tube de craquage. Cependant, on préfère mettre en œuvre un tube de craquage constitué d'une succession de tubes de diamètre interne décroissant depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation du four.

En pratique, le tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin constitué d'une succession de sections droites reliées entre elles par des coudes, ces sections droites ayant des diamètres internes décroissants depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation.

La figure 1 illustre schématiquement un four horizontal de vapocraquage comprenant une enceinte thermique de radiation (1) à travers laquelle passe un tube de craquage disposé sous la forme d'un serpentin constitué de huit sections droites horizontales reliées entre elles par des coudes, les sections (2) et (3) ayant un diamètre interne de 172 mm, les sections (4) et (5) un diamètre interne de 150 mm, les sections (6) et (7) un diamètre de 129 mm et les sections (8) et (9) un diamètre interne de 108 mm, l'entrée et la sortie du tube de craquage dans l'enceinte thermique de radiation étant respectivement en (10) et (11).

Une variante peut consister à mettre en œuvre un tube de craquage qui, dès l'entrée dans l'enceinte thermique de radiation du four, est divisé en un faisceau de tubes parallèles dont le diamètre interne peut être constant et dont le nombre diminue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique, de telle sorte que le volume réactionnel constitué par l'ensemble des tubes correspondant à la première moitié de la longueur du tube de craquage est de 1,3 à 4 fois supérieur, de préférence de 1,5 à 2,5 fois supérieur à celui correspondant à la deuxième moitié de la longueur du tube.

Le four vapocraquage comprend une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe constitués de brûleurs, disposés par exemple en rangées sur la sole et/ou sur les murs de l'enceinte. La disposition, le réglage et/ou la taille des brûleurs dans l'enceinte thermique sont tels que la puissance thermique peut être répartie de façon homogène le long du tube, et que le mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est soumis à une température qui croît rapidement dans la première moitié du tube, puis plus lentement dans la deuxième moitié du tube. Toutefois, la puissance maximum de chauffe doit être telle que la température de peau n'excède pas la limite compatible avec la nature du métal ou de l'alliage constituant le tube de craquage.

On a toutefois observé que les meilleurs résultats sont obtenus, lorsque le four de vapocraquage comprend des moyens de chauffe constitués par des brûleurs dont la puissance thermique augmente le long du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de l'enceinte thermique de radiation, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est compris entre 40/60 et 15/85, de préférence compris entre 33/67 et 20/80. La disposition, le réglage et/ou la taille des brûleurs dans l'enceinte thermique sont tels que la puissance thermique est croissante le long du tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte. Ce profil croissant de la puissance thermique des brûleurs appliquée le long du tube de craquage peut être facilement obtenu en réglant d'une façon appropriée le débit d'alimentation en gaz ou en fuel-gaz de chacun des brûleurs. Une autre manière consiste à disposer dans l'enceinte thermique des brûleurs de taille et de puissance de chauffe appropriées. Toutefois, la puissance maximum de chauffe doit être telle que la température de peau n'excède pas la limite compatible avec la nature du métal ou de l'alliage constituant le tube de craquage.

Les exemples non limitatifs suivant illustrent la présente invention.

25

Exemple 1

Un four de vapocraquage, tel que représenté schématiquement à la figure 1, comprend une enceinte thermique de radiation (1) en briquetage, constituée par un parallélépipède rectangle dont les dimensions internes sont de 9,75 m pour la longueur, de 1,70 m pour la largeur et de 4,85 m pour la hauteur. Dans l'enceinte (1), on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, ayant un diamètre moyen interne de 140 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte (1), une longueur totale de 64 mètres, comprise entre l'entrée (10) et la sortie (11). Le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du tube est de 457. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin, comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne des sections (2) et (3) situées vers l'entrée de l'enceinte thermique est de 172 mm ; les sections (4) et (5) qui suivent, ont un diamètre interne de 150 mm ; puis les sections (6) et (7) ont un diamètre interne de 129 mm ; le diamètre interne des sections (8) et (9) situées vers la sortie de l'enceinte thermique est de 108 mm.

Par ailleurs, les diamètres internes du tube de craquage à l'entrée (10) et à la sortie (11) de l'enceinte (1) étant respectivement de 172 mm et de 108 mm, le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie est donc de 1,6. Par ailleurs, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (2), (3), (4) et (5), est 1,84 fois supérieur au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (6), (7), (8) et (9).

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie de façon homogène entre ces cinq rangées.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau. Les hydrocarbures liquides sont constitués par un naphta de densité 0,718, ayant un intervalle de distillation ASTM 45/180°C et des teneurs pondérales de 35 % en paraffines linéaires, de 29,4 % en paraffines ramifiées, de 28,3 % en composés cyclaniques et de 7,3 % en composés aromatiques. La composition du mélange de naphta et de vapeur d'eau mise en œuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité de naphta à la quantité de vapeur d'eau est de 4. On introduit ainsi dans le tube de craquage le naphta suivant un débit de 3500 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 470°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (a) de la figure 4, représentant en abscisse le volume réactionnel (en litres) traversé par le mélange et en ordonnée la température de craquage (en °C) du mélange. La courbe (a) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale relativement lentement en fonction du volume réactionnel traversé. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 1030 millisecondes. Par ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de craquage est 2,3 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube.

Dans ces conditions, on produit par heure 580 kg d'éthylène, 520 kg de propylène, 105 kg d'isobutène, 165 kg de butadiène et 145 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production de l'éthylène. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 740 kg, de 150 kg et de 235 kg.

Par ailleurs, la sélectivité S_3 en hydrocarbures produits, comportant 3 atomes de carbone, et la sélectivité S_4 en hydrocarbures produits, comportant 4 atomes de carbone, sont les suivantes :

$$S_3 = 0,74$$

$$S_4 = 0,53$$

Ces deux valeurs, relativement élevées, montrent que la réaction de vapocraquage du naphta ainsi réalisée favorise la formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène.

30 Exemple 2

On opère dans un four de vapocraquage identique à celui de l'exemple 1. On fait circuler dans le tube de craquage de ce four un mélange de naphta et de vapeur d'eau identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 1. Les débits de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube sont respectivement de 4800 et 35 1200 kg/h, cette augmentation des débits par rapport à ceux de l'exemple 1 pouvant être facilement réalisée grâce au fait que le tube de craquage utilisé présente une perte de charge relativement faible.

Dans ces conditions, la température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 480°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. La pression du mélange est de 170 kPa à la sortie du four.

Dans ces conditions, le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 900 millisecondes. Par ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de craquage est 2,3 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube. On produit ainsi par heure 640 kg d'éthylène, 612 kg de propylène, 122 kg d'isobutène, 200 kg de butadiène et 170 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate que les productions en oléfines et en dioléfines sont supérieures à celles de l'exemple 1, du fait du gain sur les débits de matières premières que permet d'accomplir le four de vapocraquage de la présente invention.

Par ailleurs, on observe également que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production de l'éthylène. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 780 kg, de 155 kg et de 255 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,77$$

$$S_4 = 0,56.$$

Ces deux valeurs relativement élevées montrent que pour ce type de four et grâce au procédé de l'invention, la réaction de vapocraquage du naphta favorise la formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène, au détriment de la formation de l'éthylène.

5

Exemple 3 (comparatif)

Un four de vapocraquage comprend une enceinte thermique de radiation, identique en forme et en taille à celle de l'exemple 1. Dans cette enceinte, on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, d'un poids total sensiblement identique à celui de l'exemple 1, ayant un diamètre interne de 108 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte et des contraintes mécaniques et thermiques du four, une longueur totale de 80 mètres comprise entre l'entrée et la sortie de l'enceinte. Le rapport entre la longueur et le diamètre interne du tube est de 740. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne de ces sections droites est constant et égal à 108 mm. Ainsi, les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de l'enceinte sont identiques. De même, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre premières sections droites, est identique au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre dernières sections droites.

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie de façon homogène entre ces cinq rangées.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange de naphta et de vapeur d'eau, identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 1. Compte tenu des pertes de charge relativement élevées dans ce tube de craquage, les débits en naphta et en vapeur d'eau sont respectivement de 3500 kg/h et 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau est de 490°C à l'entrée de la zone de radiation du four et de 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (b) de la figure 4, représentant en abscisse le volume réactionnel (en litres) traversé par le mélange et en ordonnée la température de craquage (en °C) du mélange. La courbe (b) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale relativement rapidement en fonction du volume réactionnel traversé. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 830 millisecondes.

Dans ces conditions, on produit par heure 588 kg d'éthylène, 501 kg de propylène, 95 kg d'isobutène, 147 kg de butadiène et 155 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate que les productions en oléfines et en dioléfines sont inférieures à celles de l'exemple 2 et que les productions en propylène, en isobutène et en butadiène par rapport à la production de l'éthylène sont relativement moins élevées que celles observées dans les exemples 1 et 2. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 696 kg, de 132 kg et de 204 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,70$$

$$S_4 = 0,48.$$

Ces deux valeurs sont moins élevées que celles obtenues dans les exemples 1 et 2.

En outre, la perte de capacité maximale d'un tel four de vapocraquage est d'environ 35 %, pour un volume inchangé de l'enceinte thermique de radiation et pour des contraintes mécaniques et thermiques du four sensiblement identiques, en comparaison avec le four décrit dans l'exemple 1.

Exemple 4 (comparatif)

Un four de vapocraquage comprend une enceinte thermique de radiation, identique en forme et en taille à celle de l'exemple 1. Dans cette enceinte, on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, d'un poids total sensiblement identique à celui de l'exemple 1, ayant un diamètre interne de 140 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte et des contraintes mécaniques et thermiques du four, une longueur totale de 64 mètres comprises entre l'entrée et la sortie de l'enceinte. Le rapport entre la longueur et le diamètre interne du tube est de 457. Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne de ces sections droites est constant et égal à 140 mm. Ainsi, les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de l'enceinte sont identiques. De même, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre premières sections droites, est identique au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux quatre dernières sections droites.

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique de l'ensemble de ces brûleurs est répartie de façon homogène entre ces cinq rangées.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange de naphta et de vapeur d'eau, identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 1. On y introduit le naphta suivant un débit de 3500 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 500°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 900 millisecondes.

Dans ces conditions, on produit par heure 585 kg d'éthylène, 506 kg de propylène, 101 kg d'isobutène, 156 kg de butadiène et 150 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est ensuite soumis à une étape secondaire de vapocraquage permettant de la transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate que les productions en propylène, en isobutène et en butadiène sont relativement faibles. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite, et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 710 kg, de 140 kg et de 219 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,715$$

$$S_4 = 0,500.$$

Ces deux valeurs sont moins élevées que celles obtenues dans l'exemple 1.

40

Exemple 5

On opère dans un four de vapocraquage identique à celui de l'exemple 1, excepté le fait que la puissance thermique de l'ensemble des brûleurs n'est pas répartie de façon homogène entre les cinq rangées de brûleurs, mais est répartie de la façon suivante :

-5 % de la puissance thermique totale sur la première rangée de brûleurs, située dans le haut de l'enceinte, au voisinage de l'entrée du tube de craquage,
-10 % sur la deuxième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la première,
-15 % sur la troisième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la deuxième,
-30 % sur la quatrième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la troisième, et
-40 % sur la cinquième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la quatrième, au voisinage de la sortie du tube de craquage. Ainsi, le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de l'enceinte, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est de 22,5/77,5.

La nappe de flux thermique mesurée à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation du four est, dans ces conditions, représentée à la figure 2 par la surface inscrite dans le graphique tridimensionnel reliant par les trois axes de coordonnée, la longueur L de l'enceinte thermique, la hauteur H de cette enceinte et le flux thermique F. La figure 2 montre, en particulier, que le maximum du flux thermique de radiation se situe

5 dans la partie inférieure de l'enceinte thermique, correspondant à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage située vers la sortie de l'enceinte thermique de radiation.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'hydrocarbures liquides et de vapeur d'eau. Les hydrocarbures liquides sont constitués par un naphta de densité 0,690, ayant un intervalle de distillation ASTM 45/180°C et des teneurs pondérales de 38,2 % en paraffines linéaires, de 36,9 % en paraffines 10 ramifiées, de 17,1 % en composés cyclaniques et de 7,8 % en composés aromatiques. La composition du mélange de naphta et de vapeur d'eau mise en oeuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité de naphta à la quantité de vapeur d'eau est de 4. On introduit ainsi dans le tube de craquage le naphta suivant un débit de 3500 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 435°C à l'entrée de 15 la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (a) de la figure 5 représentant en abscisse le temps de séjour moyen (en millisecondes) du mélange circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage (en °C) du mélange. La courbe (a) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa 20 partie initiale relativement lentement en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le tube de craquage et qu'en particulier la plus grande partie du temps de séjour du mélange est réalisée à une température de craquage relativement faible, notamment à une température inférieure à 700°C. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans 25 l'enceinte de radiation, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, située vers la sortie de la zone de radiation, est 3,4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié du tube, située vers l'entrée de cette zone.

Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 1180 millisecondes. Par ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de 30 craquage est 2,6 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube.

Dans ces conditions, on produit par heure 620 kg d'éthylène, 590 kg de propylène, 110 kg d'isobutène, 180 kg de butadiène et 150 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On 35 constate en outre que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production d'éthylène. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite, et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 790 kg, de 147 kg et de 240 kg.

Par ailleurs, la sélectivité S_3 en hydrocarbures produits, comportant 3 atomes de carbone, et la 40 sélectivité S_4 en hydrocarbures produits, comportant 4 atomes de carbone, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} S_3 &= 0,79 \\ S_4 &= 0,57. \end{aligned}$$

Ces deux valeurs, relativement élevées, montrent que la réaction de vapocraquage du naphta favorise la 45 formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène.

Exemple 6

50 On opère dans un four de vapocraquage identique à celui de l'exemple 5. On fait circuler dans le tube de craquage de ce four un mélange de naphta et de vapeur d'eau identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 5. Les débits de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube sont respectivement de 4800 kg/h et de 1200 kg/h, cette augmentation des débits par rapport à ceux de l'exemple 5 pouvant être facilement réalisée grâce au fait que le tube de craquage utilisé présente une perte de charge relativement 55 faible.

Dans ces conditions, la température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 445°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (b) de la figure 5, représentant en abscisse le temps de séjour moyen (en millisecondes) du mélange circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage (en °C) du mélange. La courbe (b) montre que la température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale relativement lentement en fonction du temps de séjour moyen du mélange dans le tube de craquage et qu'en particulier la plus grande partie du temps de séjour du mélange est réalisée à une température de craquage relativement faible, notamment à une température inférieure à 10 700°C. La pression du mélange est de 170 kPa à la sortie du four.

Dans ces conditions, le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 1020 millisecondes. Par ailleurs, le temps de séjour moyen de ce mélange circulant dans la première moitié de la longueur du tube de craquage est 2,6 fois supérieur à celui dans la deuxième moitié de la longueur du tube. On produit ainsi par heure 750 kg d'éthylène, 770 kg de propylène, 110 kg d'isobutène, 180 kg de butadiène et 200 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de la transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines et en dioléfine sont supérieures à celles de l'exemple 5, du fait du gain sur les débits de matières premières que permet d'accomplir le four de vapocraquage de la présente invention. Par ailleurs, on observe également que les productions en oléfines supérieures et en butadiène sont relativement élevées par rapport à la production d'éthylène. Ainsi pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 837 kg, de 158 kg et de 260 kg.

Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,84$$

$$S_4 = 0,61.$$

Ces deux valeurs relativement élevées montrent que la réaction de vapocraquage du naphta ainsi réalisée favorise la formation des oléfines comportant de 3 à 4 atomes de carbone, ainsi que la formation du butadiène, au détriment de la formation de l'éthylène.

Exemple 7 (comparatif)

On opère dans un four de vapocraquage comprenant une enceinte thermique, un tube de craquage et des brûleurs, identiques à ceux de l'exemple 3 (comparatif). La puissance thermique de l'ensemble des brûleurs est également comme à l'exemple 3 (comparatif), répartie de façon homogène entre les cinq rangées.

La nappe de flux thermique mesurée à l'intérieur de l'enceinte thermique de radiation du four est, dans ces conditions, représentée à la figure 3 par la surface inscrite dans le graphique tridimensionnel reliant par les trois axes de coordonnée, la longueur L de l'enceinte thermique, la hauteur H de cette enceinte et le flux thermique F . La figure 3 montre, en particulier, que le maximum du flux thermique de radiation se situe dans la partie supérieure de l'enceinte thermique, correspondant à la première moitié de la longueur du tube de craquage située vers l'entrée de l'enceinte thermique.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange de naphta et de vapeur d'eau, identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 5. Compte tenu des pertes de charge relativement élevées dans ce tube de craquage, les débits en naphta et en vapeur d'eau sont respectivement de 3500 kg/h et 875 kg/h.

La température de craquage du mélange de naphta et de vapeur d'eau s'élève de 495°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 775°C à la sortie de cette zone. L'évolution de la température de craquage du mélange le long du tube de craquage est décrite par la courbe (c) de la figure 5, représentant en abscisse le temps de séjour moyen (en millisecondes) du mélange circulant dans le tube de craquage depuis l'entrée jusqu'à la sortie de la zone de radiation du four et en ordonnée la température de craquage (en °C) du mélange. La courbe (c) montre clairement que le température de craquage du mélange augmente dans sa partie initiale rapidement en fonction du temps de séjour du mélange dans le tube de craquage, et qu'en particulier une partie importante du temps de séjour du mélange est réalisée à une

température de craquage relativement élevée, notamment à une température supérieure à 700°C. La pression du mélange est à la sortie du four de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans l'enceinte, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage est identique à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube.

5 Le temps de séjour moyen du mélange de naphta et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 840 millisecondes.

Dans ces conditions, on produit par heure 635 kg d'éthylène, 545 kg de propylène, 90 kg d'isobutène, 140 kg de butadiène et 170 kg d'éthane. L'éthane ainsi fabriqué dans ce four est soumis ensuite à une étape secondaire de vapocraquage permettant de le transformer en éthylène selon un rendement pondéral de 85 % et améliorant, de ce fait, la production globale en éthylène de l'installation de vapocraquage. On constate en outre que les productions en oléfines et dioléfine sont inférieures à celle de l'exemple 6 et que les productions en propylène, en isobutène et en butadiène par rapport à la production d'éthylène sont relativement moins élevées que dans les exemples 5 et 6. Ainsi, pour une tonne d'éthylène produite et recueillie à la sortie de l'installation de vapocraquage, les productions de propylène, d'isobutène et de butadiène sont respectivement de 700 kg, de 115 kg et de 180 kg.

15 Par ailleurs, les sélectivités S_3 et S_4 sont les suivantes :

$$S_3 = 0,700$$

$$S_4 = 0,465.$$

Ces deux valeurs sont moins élevées que celles obtenues aux exemples 5 et 6.

20 En outre, la perte de capacité maximale d'un tel four de vapocraquage est d'environ 35 %, pour un volume inchangé de l'enceinte thermique de radiation et pour des contraintes mécaniques et thermiques du four sensiblement identiques, en comparaison avec le four dans l'exemple 5.

25 **Exemple 8**

Un four de vapocraquage, tel que représenté schématiquement à la figure 1, comprend une enceinte thermique de radiation (1) identique à celle décrite à l'exemple 1. Dans cette enceinte, on place un tube de craquage en acier réfractaire à base de nickel et de chrome, de dimensions différentes de celui décrit à l'exemple 1 ; il a un diamètre moyen interne de 108 mm, une épaisseur de 8 mm et, compte tenu de la capacité de l'enceinte (1), une longueur totale de 80 mètres, comprise entre l'entrée (10) et la sortie (11). Ce tube de craquage est disposé sous la forme d'un serpentin, comprenant huit sections droites horizontales, d'égale longueur chacune, reliées entre elles par des coudes. Le diamètre interne des sections (2) et (3) situées vers l'entrée de l'enceinte thermique est de 135 mm ; les sections (4) et (5) qui suivent, ont un diamètre interne de 117 mm ; puis les sections (6) et (7) ont un diamètre interne de 99 mm ; le diamètre interne des sections (8) et (9) situées vers la sortie de l'enceinte thermique est de 81 mm.

Par ailleurs, les diamètres internes du tube de craquage à l'entrée (10) et à la sortie (11) de l'enceinte (1) étant respectivement de 135 mm et de 81 mm, le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie est donc de 1,7. Par ailleurs, le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (2), (3), (4), et (5), est 1,95 fois supérieur au volume réactionnel de la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, correspondant aux sections droites (6), (7), (8) et (9).

L'enceinte thermique de radiation du four de vapocraquage est munie de brûleurs disposés sur les murs de l'enceinte, suivant cinq rangées horizontales, situées à égale distance les unes des autres. La puissance thermique totale est répartie entre les cinq rangées de brûleurs de la façon suivante :

- 5 % de la puissance thermique totale sur la première rangée de brûleurs, située dans le haut de l'enceinte, au voisinage de l'entrée du tube de craquage,
- 10 % sur la deuxième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la première,
- 20 % sur la troisième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la deuxième,
- 25 % sur la quatrième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la troisième, et
- 40 % sur la cinquième rangée de brûleurs, située immédiatement en dessous de la quatrième, au voisinage de la sortie du tube de craquage. Ainsi, le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de l'enceinte, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est de 25/75.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'éthane et de vapeur d'eau. La composition du mélange d'éthane et de vapeur d'eau mise en oeuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité d'éthane à la quantité de vapeur d'eau est de 2,25. On introduit ainsi dans le tube de craquage l'éthane suivant un débit de 1800 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 800 kg/h.

5 La température de craquage du mélange d'éthane et de vapeur d'eau s'élève de 585°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 846°C à la sortie de cette zone. La pression du mélange à la sortie du four est de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans l'enceinte, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage, située vers la sortie de la zone de radiation, est 3 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, 10 située vers l'entrée de cette zone.

Le temps de séjour moyen du mélange d'éthane et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 640 millisecondes.

Dans ces conditions, on fabrique par tonne d'éthane transformée 850 kg d'éthylène et 55 kg de méthane. On constate que la sélectivité en éthylène est donc de 85 %.

15

Exemple 9 (comparatif)

On opère dans un four de vapocraquage comprenant une enceinte thermique, un tube de craquage et 20 des brûleurs, identiques à ceux de l'exemple 3 (comparatif). La puissance thermique de l'ensemble des brûleurs est, comme à l'exemple 3 (comparatif), répartie de façon homogène entre les cinq rangées.

Dans ce tube de craquage, on fait circuler un mélange d'éthane et de vapeur d'eau, identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 8. On y introduit l'éthane suivant un débit de 1800 kg/h et la vapeur d'eau suivant un débit de 800 kg/h.

25 La température de craquage du mélange d'éthane et de vapeur d'eau s'élève de 636°C à l'entrée de la zone de radiation du four jusqu'à 846°C à la sortie de cette zone. La pression du mélange à la sortie du four est de 170 kPa. Compte tenu de la répartition du flux thermique dans l'enceinte, la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube de craquage est identique à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube.

30 Le temps de séjour moyen du mélange d'éthane et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation du four est de 585 millisecondes.

Dans ces conditions, on fabrique par tonne d'éthane transformée 805 kg d'éthylène et 71 kg de méthane.

35 On constate que la sélectivité en éthylène est de 80,5 %, valeur inférieure à celle de l'exemple 8 et que la quantité de méthane produite a augmenté par rapport à celle de l'exemple 8.

Exemple 10

40 On opère exactement comme à l'exemple 8, excepté le fait qu'au lieu d'utiliser de l'éthane, on utilise un mélange d'hydro carbures gazeux comprenant 76 % en poids d'éthane, 19 % en poids de propane et 5 % en poids de propylène. La pression à la sortie du four est de 175 kPa au lieu de 170 kPa. La température de craquage du mélange est à l'entrée de la zone de radiation de 575°C au lieu de 585°C, et à la sortie de cette zone de 848°C au lieu de 846°C. Le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures gazeux et 45 de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est de 665 millisecondes au lieu de 640 millisecondes.

Dans ces conditions, on fabrique par tonne du mélange d'hydrocarbures gazeux transformée 785 kg d'éthylène et 120 kg de méthane. On constate que la sélectivité en éthylène est de 78,5 %.

50

55

Exemple 11 (comparatif)

On opère exactement comme à l'exemple 9 (comparatif), excepté le fait qu'au lieu d'utiliser de l'éthane, on utilise un mélange d'hydrocarbures gazeux identique à celui mis en oeuvre à l'exemple 10. La pression du mélange à la sortie du four est 175 kPa, au lieu de 170 kPa. La température de craquage du mélange est à l'entrée de la zone de radiation de 610°C au lieu de 636°C et à la sortie de cette zone de 848°C au lieu de 846°C. Le temps de séjour du mélange d'hydrocarbures gazeux et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est de 610 millisecondes au lieu de 585 millisecondes.

Dans ces conditions, on fabrique par tonne du mélange d'hydrocarbures gazeux transformée 750 kg d'éthylène et 195 kg de méthane. On constate que la sélectivité en éthylène est de 75%, valeur inférieure à celle de l'exemple 10 et que la quantité de méthane fabriquée a considérablement augmenté.

15 Revendications

1. Procédé de fabrication d'oléfines et de dioléfines par craquage d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau, consistant à faire passer à travers une zone de radiation d'un four un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans un tube de craquage placé à l'intérieur de cette zone, sous une pression de sortie de four comprise entre 120 et 240 kPa, la température de craquage du mélange étant, à l'entrée de la zone de radiation, comprise entre 400 et 700°C, et à la sortie de cette zone comprise entre 720 et 880°C, procédé caractérisé en ce que

(a) le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 300 et 1800 millisecondes,

25 et

(b) le volume réactionnel de la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de la zone de radiation, est de 1,3 à 4 fois supérieur à celui de la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette zone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'augmentation de la température de craquage du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est associée à une répartition non homogène de la puissance thermique du four appliquée le long du tube de craquage, répartition telle que la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de la zone de radiation, est de 1,5 à 5 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube, située vers l'entrée de cette zone.

35 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la puissance thermique appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube est de 2 à 4 fois supérieure à celle appliquée à la première moitié de la longueur du tube.

40 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 850 et 1800 millisecondes, lorsque l'on met en oeuvre des hydrocarbures liquides.

45 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau circulant dans le tube de craquage entre l'entrée et la sortie de la zone de radiation est compris entre 400 et 1400 millisecondes, lorsque l'on met en oeuvre des hydrocarbures gazeux.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition du mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau mis en oeuvre est telle que le rapport pondéral de la quantité d'hydrocarbures à la quantité de vapeur d'eau est compris entre 1 et 10.

50 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les hydrocarbures mis en oeuvre sont des hydrocarbures liquides choisis parmi le naphta, les essences légères, le gas-oil, ainsi que leurs mélanges avec les hydrocarbures saturés comportant de 3 à 6 atomes de carbone, ou bien hydrocarbures gazeux constitués par des alcanes comportant de 2 à 4 atomes de carbone ou par leurs mélanges, ces alcanes étant éventuellement mis en oeuvre en mélange avec des alcènes comportant de 2 à 6 atomes de carbone et/ou du méthane et/ou des alcanes comportant de 5 à 6 atomes de carbone.

55 8. Dispositif constitué par un four de craquage d'hydrocarbures en présence de vapeur d'eau, comprenant une enceinte thermique de radiation munie de moyens de chauffe, enceinte à travers laquelle passe au moins un tube de craquage où circule le mélange de vapeur d'eau et d'hydrocarbures à craquer, dispositif caractérisé en ce que

0 252 355

(a) le rapport entre la longueur et le diamètre moyen interne du tube de craquage traversant l'enceinte thermique de radiation est compris entre 200 et 600, et

5 (b) le diamètre interne du tube de craquage diminue d'une façon continue ou discontinue depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre les diamètres internes du tube à l'entrée et à la sortie de cette enceinte est compris entre 1,2 et 3.

10 9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que les moyens de chauffe sont constitués par des brûleurs dont la puissance thermique augmente le long du tube de craquage, depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation, de telle sorte que le rapport entre la puissance thermique des brûleurs appliquée à la première moitié de la longueur du tube de craquage, située vers l'entrée de l'enceinte thermique de radiation, et celle appliquée à la deuxième moitié de la longueur du tube, située vers la sortie de cette enceinte, est compris entre 40/60 et 15/85.

15 10. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que le tube de craquage est constitué d'une succession de tubes de diamètre interne décroissant depuis l'entrée jusqu'à la sortie de l'enceinte thermique de radiation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

0 252 355

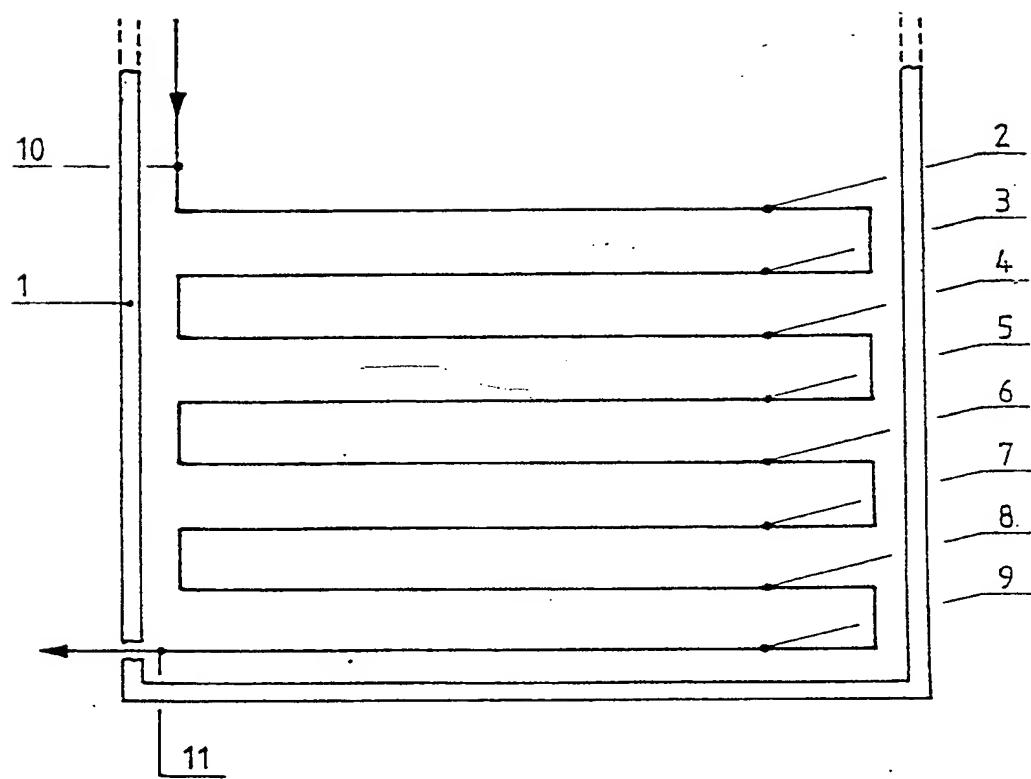


FIG. 1

0 252 355

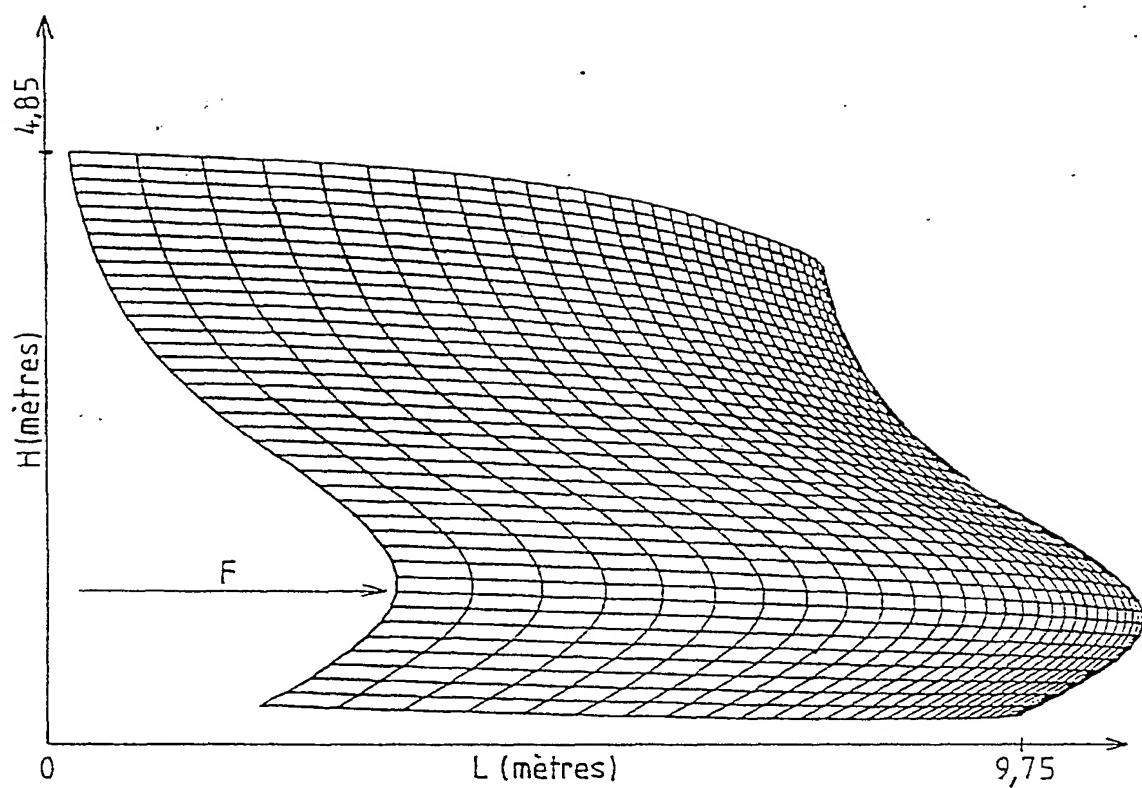


FIG. 2

0 252 355

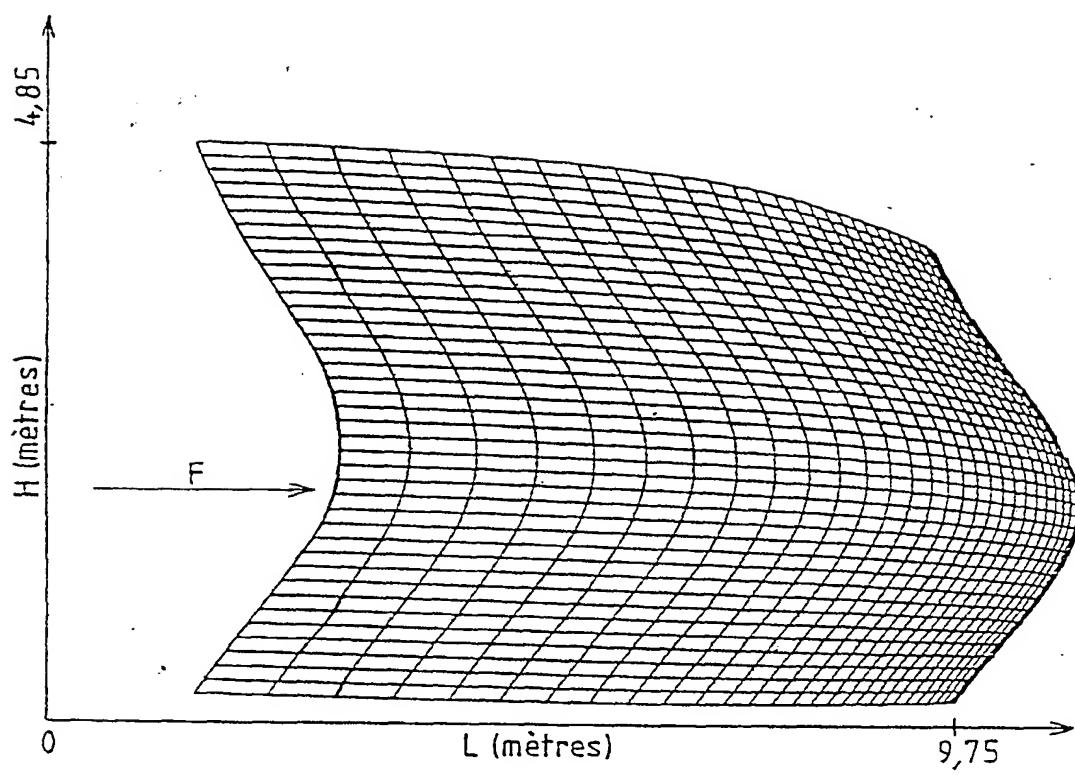


FIG. 3

0 252 355

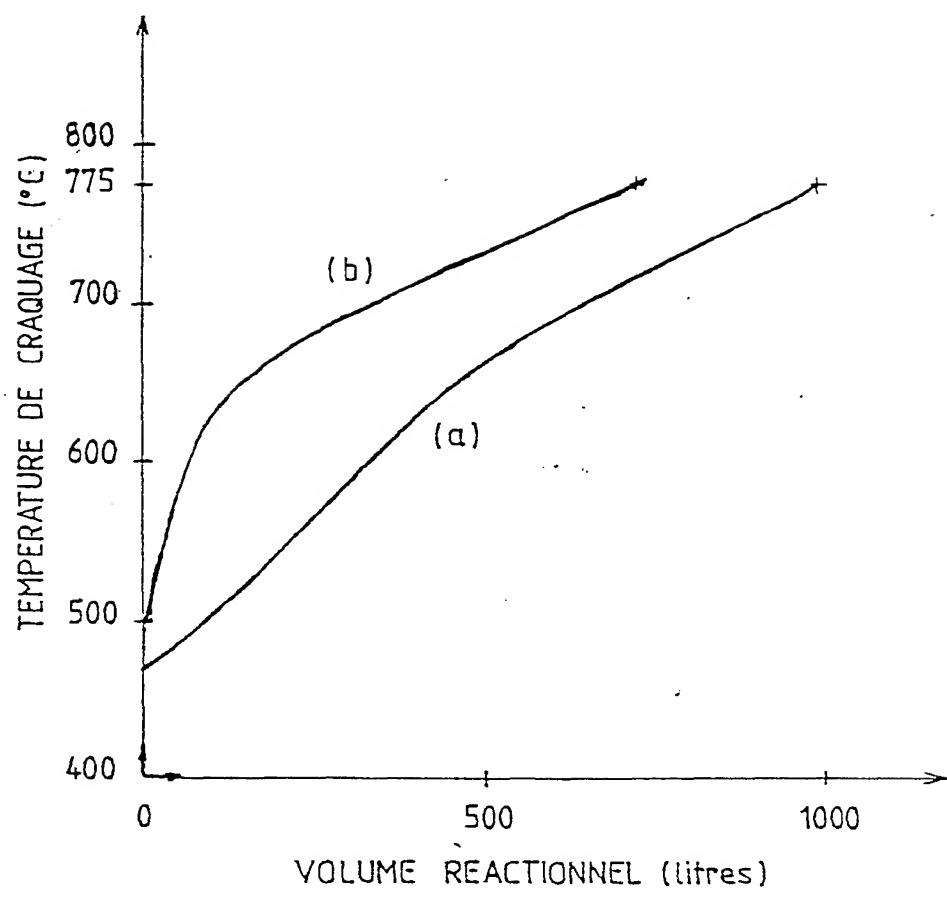


FIG. 4

0 252 355

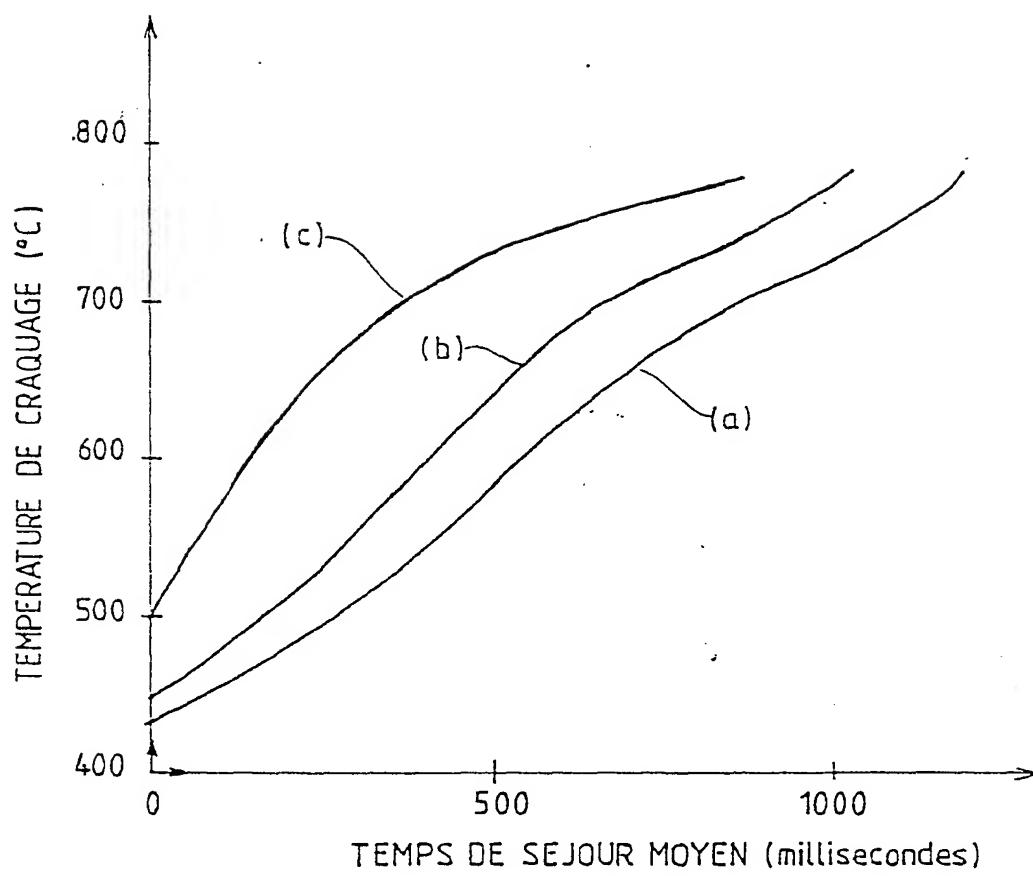


FIG. 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 10 8911

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	GB-A-1 165 907 (STONE & WEBSTER) * Revendications 1-19 *		C 10 G 9/20 C 10 G 9/14 C 07 C 4/04
A	DE-B-1 262 994 (DYNAMIT NOBEL) * Colonne 2, lignes 38-41 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 10 G C 07 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 15-09-1987	Examinateur MICHELS P.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T théorie ou principe à la base de l'invention E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D cité dans la demande L cité pour d'autres raisons & membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			